

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-323332

(43)Date of publication of application : 22.11.2001

(51)Int.Cl. C22C 5/04  
C22C 27/02  
C22C 27/04  
C23C 28/00  
C25D 3/66  
C25D 7/00  
C25D 17/10  
F01D 5/28  
F02C 7/00

(21)Application number : 2001-063686

(71)Applicant : EBARA CORP

NARITA TOSHIO

(22)Date of filing : 07.03.2001

(72)Inventor : NARITA TOSHIO

HAYASHI SHIGENARI

YAKUWA HIROSHI

NOGUCHI MANABU

MIYASAKA MATSUSUKE

(30)Priority

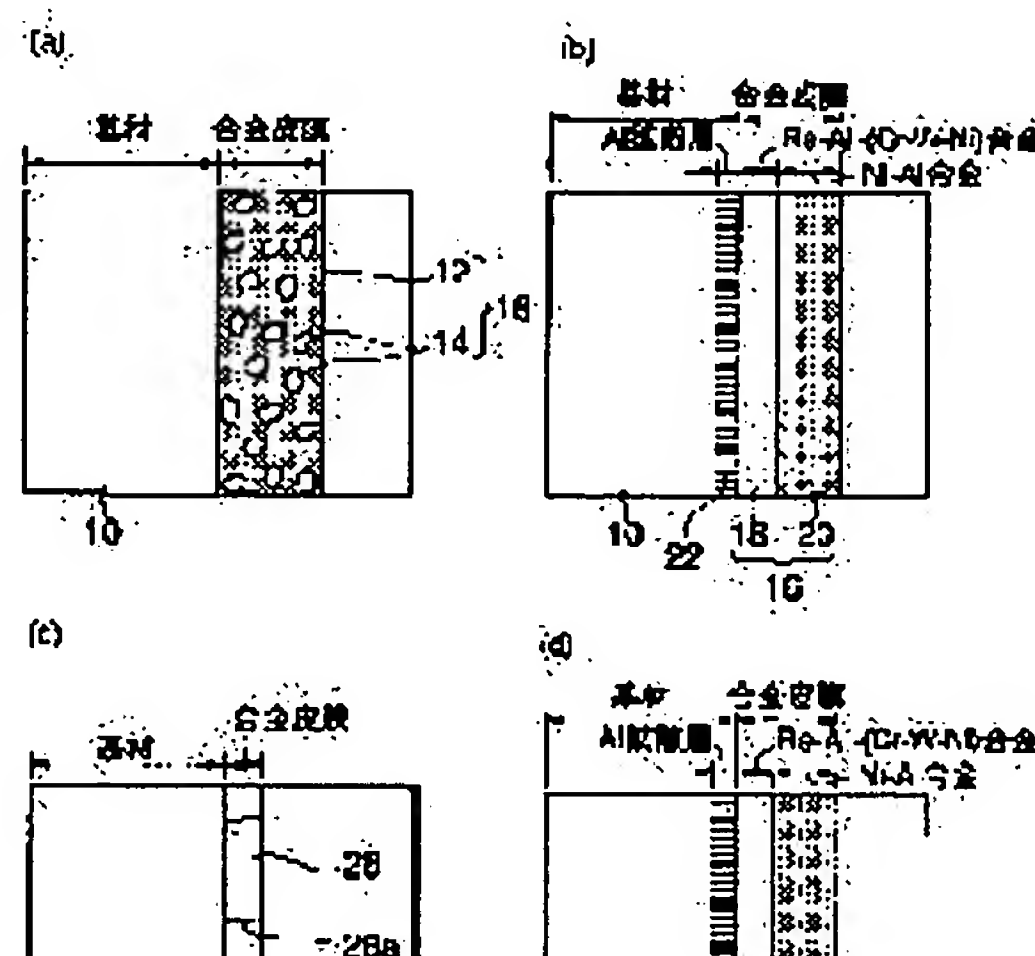
Priority number : 2000062613 Priority date : 07.03.2000 Priority country : JP

(54) ALLOY FILM METHOD FOR DEPOSITING IT AND HIGH TEMPERATURE APPARATUS MEMBER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an alloy film by which the service life of a high temperature apparatus member is prolonged to provide a method for depositing it and to provide a high temperature apparatus member with the alloy film applied.

SOLUTION: This film is composed of an alloy containing one or more kinds selected from Re, Ir, Nb, Ta, Mo and W as a base and containing at least one kind of alloy element imparting corrosion resistance and is obtained



by applying plating on a base material in molten salt containing the oxide or fluoride of one or more kinds selected from the above base elements and the chloride of fluoride of at least one or more kinds of alloy elements imparting corrosion resistance.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.06.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

- [Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-323332

(P2001-323332A)

(43)公開日 平成13年11月22日(2001. 11. 22)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 2 2 C 5/04

C 2 2 C 5/04

27/02

1 0 2

27/02

1 0 2 Z

1 0 3

1 0 3

27/04

1 0 1

27/04

1 0 1

1 0 2

1 0 2

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-63686(P2001-63686)

(22)出願日 平成13年3月7日(2001. 3. 7)

(31)優先権主張番号 特願2000-62613(P2000-62613)

(32)優先日 平成12年3月7日(2000. 3. 7)

(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000000239

株式会社荏原製作所

東京都大田区羽田旭町11番1号

(71)出願人 000194686

成田 敏夫

北海道札幌市北区新琴似1条9丁目7-8

(72)発明者 成田 敏夫

北海道札幌市北区新琴似1条9丁目7の8

(72)発明者 林 重成

北海道札幌市中央区大通西18丁目1-36-801

(74)代理人 100091498

弁理士 渡邊 勇 (外1名)

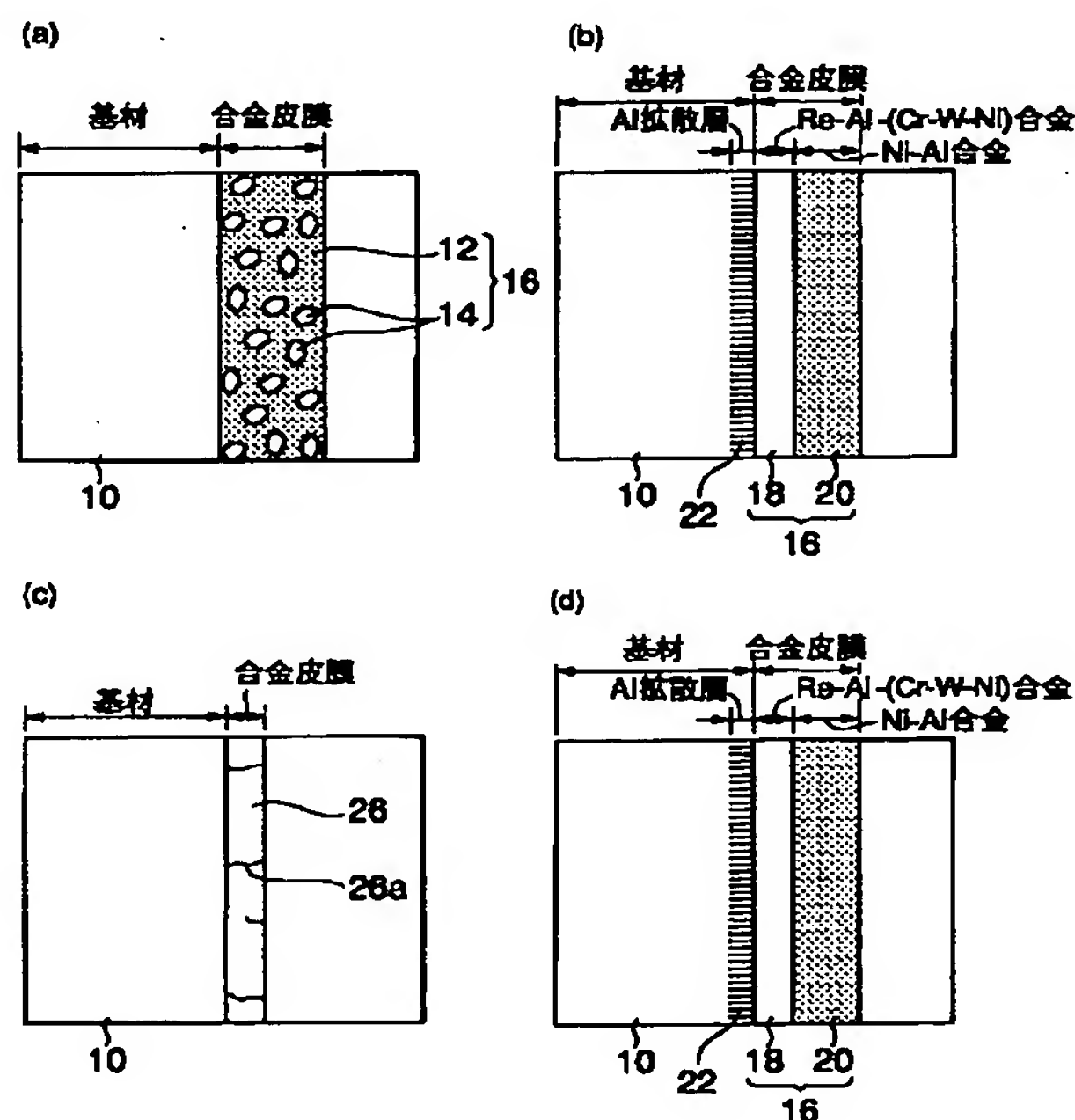
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 合金皮膜及びその形成方法、並びに高温装置部材

(57)【要約】 (修正有)

【課題】 高温装置部材に適用することで、高温装置部材の寿命を延伸させることができるようにした合金皮膜及びその形成方法、並びに該合金皮膜を適用した高温装置部材を提供する。

【解決手段】 皮膜がRe, Ir, Nb, Ta, MoおよびWのいずれか1種以上をベースとして、耐食性を付与する少なくとも1種の合金元素を含む合金からなり、上記ベースのいずれか1種以上の塩化物またはフッ化物と、耐食性を付与する少なくとも1種以上の合金元素の塩化物またはフッ化物を含む熔融塩中で基材にめっきを施すことによって得る。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Re, Ir, Nb, Ta, MoおよびWのいずれか1種以上をベースとして、耐食性を付与する少なくとも1種の合金元素を含む合金を有する合金皮膜。

【請求項2】 Re, Ir, Rh, Pt, Nb, Ta, MoおよびWのいずれか1種以上の塩化物またはフッ化物と、耐食性を付与する少なくとも1種以上の合金元素の塩化物またはフッ化物を含む熔融塩中でめっきを施すことを特徴とする合金皮膜の形成方法。

【請求項3】 塩化物またはフッ化物の支持塩中に、Re, Ir, Rh, Pt, Nb, Ta, MoおよびWのいずれか1種以上と、耐食性を付与する少なくとも1種以上の合金元素を添加し、塩素ガスまたは塩化水素ガスを導入してこれらの塩化物を生成させた熔融塩中でめっきを施すことを特徴とする合金皮膜の形成方法。

【請求項4】 Re, Ir, Rh, Pt, Nb, Ta, MoおよびWのいずれか1種以上の第1の塩化物またはフッ化物と、耐食性を付与する少なくとも1種以上の第2の塩化物またはフッ化物を含む熔融塩中で、前記第1の塩化物またはフッ化物に含まれる金属の一種以上と第2の塩化物またはフッ化物に含まれる金属の一種以上との合金を電極としてめっきを施すことを特徴とする合金皮膜の形成方法。

【請求項5】 Re, Ir, Rh, Pt, Nb, Ta, MoおよびWのいずれか1種以上の第1の塩化物またはフッ化物と、耐食性を付与する少なくとも1種以上の第2の塩化物またはフッ化物を含む熔融塩中で、前記第1の塩化物またはフッ化物に含まれる金属の一種以上と第2の塩化物またはフッ化物に含まれる金属の一種以上とを電極として、交互または同時にめっきを施すことを特徴とする合金皮膜の形成方法。

【請求項6】 Re, Ir, Nb, Ta, MoおよびWのいずれか1種以上をベースとして、耐食性を付与する少なくとも1種の合金元素を含む合金を有する合金皮膜で基材の表面を被覆したことを特徴とする高温装置部材。

【請求項7】 Re, Ir, Nb, Ta, MoおよびWのいずれか1種以上をベースとして、耐食性を付与する少なくとも1種の合金元素を含む合金を有する合金皮膜を基材と熱遮蔽皮膜との間に介在させたことを特徴とする高温装置部材。

【請求項8】 請求項2乃至5のいずれかに記載の方法で基材の表面に合金皮膜を形成したことを特徴とする高温装置部材。

【請求項9】 請求項2乃至5のいずれかに記載の方法で基材の表面に合金皮膜を形成し、この合金皮膜の表面に熱遮蔽皮膜を形成したことを特徴とする高温装置部材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ガスタービン翼やジェットエンジン、ボイラ伝熱管などの高温で用いられる装置部材（高温装置部材）の寿命を延伸するための表面皮膜として使用される合金皮膜及びその形成方法、並びに高温装置部材に関する。

## 【0002】

【従来の技術】産業用ガスタービン翼や、ボイラ伝熱管などの高温装置部材は、耐熱性および耐食性を向上させるために、表面にコーティングを施して使用する場合が多い。一般に、耐熱性を向上させるには、基材の表面に熱遮蔽皮膜（以下、TBCという）と呼ばれるセラミックスコーティングがなされる。ここで、セラミックスは、基材金属との熱膨張係数の差が大きく、基材の表面に直接セラミックス層を形成すると、基材との界面で剥がれやすくなる。このため、通常、図3（c）に示すように、基材10の表面に、合金層からなるアンダーコート50と、例えばZrO<sub>2</sub>などのセラミックスからなるトップコート52とを順次積層することで、TBC54の基材10に対する密着性を向上させている。

【0003】しかし、800～1200℃程度の超高温環境下においては、図3（c）に示すように、アンダーコート50が基材10と反応し、アンダーコート50の基材10との界面にAl欠乏層56および保護性の低いAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>層58が生成されて劣化したり、また、TBC54が多孔質であるため、TBC54の内部へ侵入した雰囲気ガスによって基材10が内部酸化や内部窒化されて、基材10の内部に内部酸化物36や内部窒化物38を有する内部腐食層が形成される。そのため、装置部材寿命が数カ月と短いことが大きな問題となっており、公知技術として、通常Ptをめっきした後、Al拡散処理を施すことによって得られるPt-Al溶射皮膜による耐熱性改善が試みられているが、十分な改善がなされているとはいえない。

【0004】一方、耐食性を向上させるには、CrあるいはAlの拡散浸透処理や、高Ni-高Cr合金の溶射などが施されている。しかし、使用される環境が800～1200℃程度の超高温であると、耐食性に寄与する元素の拡散が著しく速く、反応性も大きいため、安定な保護性皮膜を長時間維持できない。また、500～800℃の温度域においても、ClやSなどを含んだ強腐食性環境であると、保護性皮膜を形成するCrやAlなどの元素の消耗速度が大きいと、安定な保護性皮膜を長時間維持できず、装置寿命が著しく短いことが大きな問題となっている。そのため、現状では、装置の性能を犠牲にして、使用温度を下げることで装置部材寿命の延伸を図っている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】前述のように、高温で使用される部材は、耐熱性を向上させるためにTBCを



施しても、使用中に基材との反応によりTBC層が劣化したり、また、皮膜内部へ侵入した雰囲気ガスによって内部酸化や内部窒化を受ける。また、耐食性を向上させるCrあるいはAlの拡散浸透処理や、高Ni-高Cr合金の溶射などを施しても、ClやSなどを含んだ高温腐食性が強い環境では、保護性皮膜を形成するCrやAlなどの元素の消耗速度が大きく、安定な保護性皮膜を長時間維持できない。

【0006】一方、高融点金属であるRe, Ir, Nb, Ta, MoおよびWは、Cr, Al, Si, Mg, Nb, Ta, Ni, Co, Fe, Mo, Ir, W, Pt, Rhなどの耐食性を付与する元素と合金相を形成すると、1100℃以上、更には1150℃以上の高温においても安定であるとともに、優れた耐酸化性を持つことを見いだした。更に、Re(Ir, Nb, Ta, MoおよびW)-X合金(X=Cr, Al, Si, Mg, Nb, Ta, Ni, Co, Fe, Mo, Pt, Rh, Ir, Wなど)を被覆したNi基超合金の高温腐食反応を研究した結果、Re(Ir, Nb, Ta, MoおよびW)を含んだ合金相は、Ni, Al, Ti, Taなどの外方および酸化剤などの内方への拡散を抑制することを見出した。つまり、このRe(Ir, Nb, Ta, MoおよびW)基合金を薄膜として基材表面に被覆すれば、Pt-Al溶射皮膜では不十分であった基材からの合金元素の外方拡散および環境からの酸化剤などの内方拡散を抑制できるため、基材の腐食や損傷が軽減でき、高温装置部材の延命が期待される。また、TBCを施す部材に対しては、基材とTBCの間に上記皮膜を挿入すれば、基材との反応によるTBCの劣化、および基材の内部腐食を抑制するための優れた拡散障壁層となると考えられる。

【0007】ここで、耐熱・耐食性を向上させるために施されるPVD, CVDあるいは溶射などの技術は、①膜厚や組成を制御するのが困難であること、②装置が大掛かりで、操作も複雑であること、③欠陥やき裂の多い皮膜が形成されること、④基材の大きさや形状に制限が多いこと(例えば、凹凸部への施工が困難)、⑤コストが高いこと、などの欠点をもつ。一方、溶融塩めっきは、①膜厚や組成の制御が容易である、②装置簡便で操作も容易である、③欠陥の少ない緻密な皮膜が形成される、④基材の大きさや形状に制限が少ない、⑤低コストである、という利点を持つ。

【0008】本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、高温装置部材に適用することで、高温装置部材の寿命を延伸させることができるようにした合金皮膜及びその形成方法、並びに該合金皮膜を適用した高温装置部材を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】請求項1に記載の発明は、Re, Ir, Nb, Ta, MoおよびWのいずれか

1種以上をベースとして、耐食性を付与する少なくとも1種の合金元素を含む合金を有する合金皮膜である。この合金皮膜は、1100℃以上、更には1150℃以上の高温においても安定であるとともに、優れた耐食性を持ち、しかもNi, Alなどの外方および酸化剤などの内方への拡散を抑制することができる。ここで、耐食性を付与する合金元素としては、例えばCr, Al, Si, Mg, Nb, Ta, Ni, Co, Fe, Mo, Ir, W, Pt, Rhが挙げられる。

【0010】請求項2に記載の発明は、Re, Ir, Rh, Pt, Nb, Ta, MoおよびWのいずれか1種以上の塩化物またはフッ化物と、耐食性を付与する少なくとも1種以上の合金元素の塩化物またはフッ化物を含む溶融塩中でめっきを施すことを特徴とする合金皮膜の形成方法である。これにより、前述した溶融塩めっきの持つ利点を生かして、合金皮膜を形成することができる。更に、欠陥の少ない緻密な合金皮膜を形成できるため、従来、耐熱・耐食性が不十分であったPt, Rh基の合金皮膜に関しても、十分な特性を付与することができる。

【0011】請求項3に記載の発明は、塩化物またはフッ化物の支持塩中に、Re, Ir, Rh, Pt, Nb, Ta, MoおよびWのいずれか1種以上と、耐食性を付与する少なくとも1種以上の合金元素を添加し、塩素ガスまたは塩化水素ガスを導入してこれらの塩化物を生成させた溶融塩中でめっきを施すことを特徴とする合金皮膜の形成方法である。これにより、き裂等の欠陥のない緻密な合金皮膜をより安価に形成することができる。この塩化物またはフッ化物の支持塩としては、周期律表で、アルカリ金属とアルカリ土類金属の元素の塩化物またはフッ化物の支持塩等を使用することができる。

【0012】請求項4に記載の発明は、Re, Ir, Rh, Pt, Nb, Ta, MoおよびWのいずれか1種以上の第1の塩化物またはフッ化物と、耐食性を付与する少なくとも1種以上の第2の塩化物またはフッ化物を含む溶融塩中で、前記第1の塩化物またはフッ化物に含まれる金属の一種以上と第2の塩化物またはフッ化物に含まれる金属の一種以上との合金を電極としてめっきを施すことを特徴とする合金皮膜の形成方法である。これにより、安定してめっきを施せるため、より緻密な皮膜を形成できると共に、組成制御を容易にすることができる。

【0013】請求項5に記載の発明は、Re, Ir, Rh, Pt, Nb, Ta, MoおよびWのいずれか1種以上の第1の塩化物またはフッ化物と、耐食性を付与する少なくとも1種以上の第2の塩化物またはフッ化物を含む溶融塩中で、前記第1の塩化物またはフッ化物に含まれる金属の一種以上と第2の塩化物またはフッ化物に含まれる金属の一種以上を電極として、交互または同時にめっきを施すことを特徴とする合金皮膜の形成方法であ

る。これにより、合金皮膜の組成及び構造を自由に制御することができる。上述の合成皮膜の形成方法において、Re等のベース合金元素の塩化物またはフッ化物と、Al等の耐食性付与合金元素の塩化物またはフッ化物とは、一般に $Al:Re=1:0.01\sim0.5$ 、好ましくは $1:0.02\sim0.2$ のモル比で使用される。また、めっき温度は $150\sim800^{\circ}C$ であり、めっき時間は10分～10時間である。

【0014】請求項6に記載の発明は、Re, Ir, Nb, Ta, MoおよびWのいずれか1種以上をベースとして、耐食性を付与する少なくとも1種の合金元素を含む合金を有する合金皮膜で基材の表面を被覆したことを特徴とする高温装置部材である。これにより、基材の表面を被覆した合金皮膜を介して、基材の腐食・損傷劣化を軽減して、高温装置部材の寿命を延伸させることができる。

【0015】請求項7に記載の発明は、Re, Ir, Nb, Ta, MoおよびWのいずれか1種以上をベースとして、耐食性を付与する少なくとも1種の合金元素を含む合金を有する合金皮膜を基材と熱遮蔽皮膜との間に介在させたことを特徴とする高温装置部材である。これにより、基材と熱遮蔽皮膜との間に介在させた合金皮膜を介して、基材との反応による熱遮蔽皮膜の劣化、及び基材内部への雰囲気ガスの侵入を防止して、高温装置部材の寿命を延伸させることができる。

【0016】請求項8に記載の発明は、請求項2乃至5のいずれかに記載の方法で基材の表面に合金皮膜を形成したことを特徴とする高温装置部材である。これにより、基材の表面を被覆したより優れた拡散障壁となり得る合金皮膜を介して、基材の腐食・損傷劣化を軽減して、高温装置部材の寿命を延伸させることができる。

【0017】請求項9に記載の発明は、請求項2乃至5のいずれかの記載の方法で基材の表面に合金皮膜を形成し、この合金皮膜の表面に熱遮蔽皮膜を形成したことを特徴とする高温装置部材である。これにより、基材と熱遮蔽皮膜との間に介在させた選りすぐれた拡散障壁となり得る合金皮膜を介して、基材との反応による熱遮蔽皮膜の劣化、及び基材内部への雰囲気ガスの侵入を防止して、高温装置部材の寿命を延伸させることができる。

【0018】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を図面を参照して説明する。なお、この実施の形態にあっては、高融点金属としてReを、耐食性を付与する金属元素としてAlをそれぞれ使用した例を示している。

【0019】図1(a)及び(b)は、本発明のそれぞれ異なる実施の形態の高温装置部材として使用されるNi基単結晶超合金(Ni-Co-Cr-Al-W-Ta-Ti-Re-Mo合金)の断面組織を示す。即ち、図1(a)は、例えばNi基単結晶超合金(基材)10の表面をNi-Al合金12とRe-Al合金14とを混

在させた合金皮膜16で被覆したものである。また、図1(b)は、基材10の表面をRe-Al合金層18とNi-Al合金層20とからなる合金皮膜16で被覆したものである。Re-Al合金層中には、基材から拡散したCr、W、およびNiが含まれる。また、基材10の合金皮膜16との界面には、Al拡散層22が形成されている。

【0020】ここで、図1(a)及び(b)に示す断面組織を有するNi基単結晶超合金は、熔融塩めっきによって、Ni基単結晶超合金(基材)10の表面をRe-Al合金で被覆することによって形成される。つまり、図1(a)は、熔融塩として、LiCl-KCl共晶塩中で、AlおよびReを塩素ガスと反応させて得たAlCl<sub>3</sub>およびReCl<sub>4</sub>を直接熔融塩に溶解吸収させたものを用い、めっき温度を $500^{\circ}C$ 、電流を10mA、めっき時間を10hとして、基材10の表面に熔融塩めっきを施したものである。また、図1(b)は、めっき温度を $700^{\circ}C$ として、それ以外は上記の同じ条件で基材10の表面に熔融塩めっきを施したものである。

【0021】図1(c)は、本発明の他の実施形態の一つで、スパッタ法により基材10の表面をRe-Al合金皮膜26で被覆した時の断面組織を示す。また、図1(d)は、スパッタ法でRe-Al合金皮膜を施した後、更に、Al蒸気拡散処理を施した時の断面組織を示す。スパッタ法で、Re-Al合金皮膜を生成した後、Al蒸気拡散を施すと、図1(c)に見られた組織と同様に、Re-Al-(Cr-Ni-W)合金皮膜とNi-Al合金の層状構造になることがわかる。又、基材/皮膜界面にはAl拡散層も見られる。これらの図から、スパッタ法のみでは、Re-Al合金皮膜26にき裂26aが多く観察されるが、熔融塩合金めっきでは、クラックや欠陥がほとんど観察されず、緻密なRe-Al合金皮膜16が形成されている様子が判る。また、スパッタ法によるものも、その後Al蒸気拡散を施すことによって、クラックが消失することがわかる。

【0022】図2は、図1(a)～(d)に示す断面組織を有するNi基単結晶超合金、更には表面処理を施さない無垢のNi基単結晶超合金を、 $1150^{\circ}C$ の空气中で100h、または $1100^{\circ}C$ の空气中で1ヶ月間酸化した後の断面組織を示す。ここで、図2(a)は図1(a)に、図2(b)は図1(b)に、図2(c)は図1(c)に、図2(d)は図1(d)にそれぞれ示す合金に、図2(e)は無垢のNi基単結晶超合金にそれぞれ対応する。

【0023】表面処理を施さない無垢のNi基単結晶超合金(図2(e))は、基材10の表面に、 $Al_2O_3$  +  $Cr_2O_3$ の内層30とTiおよびTaを含んだNi $Al_2O_4$  + NiOの外層32からなる厚い酸化スケール34が生成された。これによって、基材10中のCr, Ni, TiおよびTaが外方へ拡散して、保護性の



低い酸化スケール34を形成している様子が判る。更に、基材10中に、孤立した内部酸化物36および内部窒化物38を有する内部腐食層が形成されており、気相中の酸素および窒素が基材10中へ拡散して、基材10が内部酸化および内部窒化したことが伺える。

【0024】一方、スパッタ法でRe-Al合金皮膜を被覆したままのNi基単結晶超合金(図2(c))は、無垢のNi基単結晶超合金に見られるような、内部酸化物36および内部窒化物38を有する内部腐食層および $Al_2O_3 + Cr_2O_3$ の内層30と $NiAl_2O_4 + NiO$ の外層32からなる酸化スケール34は局部的に生成し、かつ薄くなっている様子がわかる。これは、スパッタ法によるRe-Al合金皮膜自身の耐熱・耐食性は良好であるが、図1(c)に示すように、Re-Al合金皮膜26中にき裂26aが存在するため、そのき裂26aを通した金属元素およびガスの拡散によって、酸化が進行したものと考えられる。従って、スパッタ法などで本合金皮膜を形成する場合は、き裂が導入されにくいよう、薄い皮膜を形成させれば、より耐熱・耐食性を向上できると考えられる。一方、スパッタ法とAl蒸気拡散を施したもの(図2(d))は、スパッタ処理したままのようなクラックはみられず、表面に薄く、不純物をほとんど含まない $Al_2O_3$ 皮膜を生成した。従って、スパッタ処理を施した後、Al蒸気拡散処理を施すことによって、クラックの少ない緻密な皮膜を生成し、耐食性を向上させることができることがわかる。

【0025】これに対して、熔融塩めっきによってRe-Al合金を被覆したNi基単結晶超合金(図2(a)及び(b))は、合金皮膜16の表面にCrやNiを含まない薄い $Al_2O_3$ 皮膜40を生成しており、基材10の元素が合金皮膜16を通して外部へ拡散した様子は見られなかった。また、基材10が内部酸化あるいは内部窒化された様子も見られなかった。以上より、熔融塩めっきによってRe-Al合金皮膜16を被覆したNi基単結晶超合金は、無垢のNi基単結晶超合金およびスパッタ法によってRe-Al合金被覆26を施したNi基単結晶超合金に比較して、著しく耐熱・耐食性が向上していることが判る。

【0026】1150℃の空气中で100h、または1100℃の空气中で1ヶ月間酸化した後の重量変化を表1に示す。

【表1】

|     | 重量増加 ( $mg \cdot cm^{-2}$ ) |
|-----|-----------------------------|
| (a) | 2以下                         |
| (b) | 2以下                         |
| (c) | 10~20                       |
| (d) | 2以下                         |
| (e) | 40以上                        |

ここで、表1(a)は図2(a)に、表1(b)は図2(b)に、表1(c)は図2(c)に、表1(d)は図

2(d)に、表1(e)は図2(e)にそれぞれ示すNi基単結晶超合金の重量変化にそれぞれ対応する。

【0027】この表から、無垢のNi基単結晶超合金(表1(e))では、 $40 mg \cdot cm^{-2}$ 以上の重量増加が見られたが、スパッタ法でRe-Al合金を被覆したもの(表1(c))は、重量増が無垢のNi基単結晶超合金に比べて約1/2以下に減少し、耐熱・耐食性が向上したことがわかる。更にスパッタ法+Al蒸気拡散を施したもの(表1(d))、および、熔融塩めっきによってRe-Al合金を被覆したもの(表1(a)及び(b))では、無垢材と比較して、重量増が約1/20の、 $2 mg \cdot cm^{-2}$ 以下であり、酸化による重量増が著しく小さいことが判る。

【0028】図3(a)は、本発明の他の実施の形態のNi基単結晶超合金の断面組織を示すもので、これは、Ni基単結晶超合金(基材)10の表面に熔融塩電析によって合金皮膜16を形成し、更にこの合金皮膜16の表面に、NiCoCrAlY合金層からなるアンダーコート50と、 $ZrO_2$ からなるトップコート52とを有するTBC54を形成したものであり、1150℃の空气中で100h、または1100℃の空气中で1ヶ月間酸化した後の状態を示す。

【0029】また、本発明の他の実施形態のもう一つの例として、スパッタ法によりNi基単結晶超合金(基材)10の表面をRe-Al合金皮膜26で被覆したものの表面に前述と同様なTBC54を形成して前述と同様に酸化した後の断面組織を図3(b)に示す。比較のため、無垢のNi基単結晶超合金(基材)10の表面に前述と同様なTBC54を直接形成して前述と同様に酸化した後の断面組織を図3(c)に示す。

【0030】図3に示すように、TBC54のみを施したNi基単結晶超合金(図3(c))では、基材10中に内部酸化物36および内部窒化物38が生成していた。更に、TBC54と基材10との界面において、Al欠乏層56および保護性の低い $Al_2O_3 + NiAl_2O_4$ 層58の生成が見られた。つまり、TBC54と基材10との界面からTBC54の劣化が進行していた。なお、付番60は $Al_2O_3$ で、62は $NiAl_2O_4$ 層である。

【0031】一方、スパッタ法によるRe-Al合金皮膜26を基材10とTBC54との間に挿入したNi基単結晶超合金(図3(b))では、TBC54のみを施したものにみられたような、内部腐食層、Al欠乏層56および保護性の低い $Al_2O_3 + NiAl_2O_4$ 層58が局部的に生成し、かつ薄くなっている様子が判る。これは、図2(c)と同様Re-Al合金皮膜自身の耐食性はよいのだが、皮膜に導入されたき裂などの欠陥を通して腐食が進行したためである。

【0032】これに対して、熔融塩めっきによるRe-Al合金皮膜16を基材10とTBC54との間に挿入

したNi基単結晶超合金(図3(a))では、基材10が内部腐食された様子はなく、また、TBC54と基材10との界面においては、緻密で薄い $Al_2O_3$ 連続層64の生成が見られた。この $Al_2O_3$ 連続層中における、他の元素(Ni、Ti、Taなど)の濃度はほとんど0であった。 $Al$ 欠乏層や保護性の低い $Al_2O_3 + NiAl_2O_4$ の生成は見られなかった。これらより、熔融塩めっきによるRe-Al合金皮膜を基材10とTBC54との間に介在させたNi基単結晶超合金は、基材10の耐酸化性が著しく改善されているとともに、TBC54の劣化が抑制されている様子が判る。

【0033】1150℃の空气中で100h、または1100℃の空气中で1ヶ月間酸化した後の重量変化を表2に示す。

【表2】

|     | 重量増加 ( $mg \cdot cm^{-2}$ ) |
|-----|-----------------------------|
| (a) | 2以下                         |
| (b) | 10~15                       |
| (c) | 30以上                        |

ここで、表2(a)は図3(a)に、表2(b)は図3(b)に、表2(c)は図3(c)に示すNi基単結晶超合金の重量変化にそれぞれ対応する。

【0034】この表から、TBCのみを施したNi基単結晶超合金(表2(c))では、 $30mg \cdot cm^{-2}$ 以上の重量増加が見られたが、スパッタ法によるRe-Al合金皮膜26を基材10とTBC54との間に介在させたもの(表2(b))は、TBCのみを施したNi基単結晶超合金に比べて重量増が約1/2以下に減少し、更に熔融塩めっきによるRe-Al合金皮膜16を基材10とTBC54との間に介在させたもの(表2(a))では、TBCのみを施したものと比較して、重量増が約1/15以下の、 $2mg \cdot cm^{-2}$ 以下であり、酸化による重量増が著しく小さいことが判る。

【0035】以上より、熔融塩めっきによるRe-Al合金皮膜(あるいは、スパッタ法+Al蒸気拡散によるRe-Al合金皮膜)を基材表面に被覆すること、あるいはTBCと基材との間に挿入することによって、装置部材の耐熱・耐食性を著しく改善し、寿命を延伸することが可能であると判る。

【0036】なお、前記実施の形態にあつては、高融点金属としてReを、耐食性を付与する金属元素としてAlをそれぞれ使用した例を示しているが、このReの代わりに、Ir、Nb、Ta、Mo及びWを使用しても良く、またAlの代わりに、Cr、Si、Mg、Nb、Ta、Ni、Co、Fe、Ir、W、Pt、Rh及びMo等を使用しても良い。更に、複数の合金元素からなる合金皮膜(例えばRe-Cr-W-Al-Niなど)を生成することにより、拡散障壁能は向上する。なお、合金皮膜の形成を熔融塩電析法によるならば、ベース金属を

Re、Ir、W、Pt、Nb、Ta、Mo及びRhのうちの一つ以上としても良い。更に、上記実施の形態にあつては、Ni基単結晶超合金を使用した例を示しているが、多結晶超合金であっても同様な結果を得ることができる。

【0037】また、塩化物を含む熔融塩中でめっきを施した例を示しているが、フッ化物を含む熔融塩中でめっきを施すようにしても良く、元素によっては、水溶液から電析させるようにしても良い。

【0038】更に、Re、Ir、Rh、Pt、Nb、Ta、MoおよびWのいずれか1種以上の第1の塩化物またはフッ化物と、耐食性を付与する少なくとも1種以上の第2の塩化物またはフッ化物を含む熔融塩中で、前記第1の塩化物またはフッ化物に含まれる金属の一種以上と第2の塩化物またはフッ化物に含まれる金属の一種以上との合金を電極としてめっきを施しても良く、これにより、長時間安定してめっきを施せるため、より緻密な皮膜を形成できると共に、組成制御を容易にすることができる。

【0039】また、Re、Ir、Rh、Pt、Nb、Ta、MoおよびWのいずれか1種以上の第1の塩化物またはフッ化物と、耐食性を付与する少なくとも1種以上の第2の塩化物またはフッ化物を含む熔融塩中で、前記第1の塩化物またはフッ化物に含まれる金属の一種以上と第2の塩化物またはフッ化物に含まれる金属の一種以上を電極として、交互または同時にめっきを施して良く、これにより、合金皮膜の組成及び構造を自由に制御することができる。

【0040】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、1100℃以上、更には1150℃以上の高温においても安定であるとともに、優れた耐酸化性を持ち、しかもNi、Alなど母材金属元素の外方および酸化剤などの内方への拡散を抑制することができる合金皮膜を得るとともに、この合金皮膜を高温装置部材に適用することで、耐熱・耐食性に優れた高温装置部材を提供して、高温装置部材の寿命を延伸することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】(a)及び(b)は、熔融塩めっき、(c)は、スパッタ法、(d)は、スパッタ法とAl蒸気拡散によってRe-Al合金皮膜を被覆した本発明のそれぞれ異なる実施の形態のNi基単結晶超合金の断面組織を示す図である。

【図2】(a)は図1(a)に示すNi基単結晶超合金を、(b)は図1(b)に示すNi基単結晶超合金を、(c)は図1(c)に示すNi基単結晶超合金を、(d)は図1(d)に示すNi基単結晶合金を、(e)は無垢のNi基単結晶超合金をそれぞれ1150℃の空气中で100h、または1100℃の空气中で1ヶ月間酸化した後の状態の断面組織を示す図である。



【図3】(a)は、熔融塩めっきによる、(b)は、スパッタ法によるRe-Al合金皮膜を基材とTBCとの間に挿入した本発明の他の実施の形態のNi基単結晶超合金を、(c)は基材の表面にTBCを直接形成したNi基単結晶超合金をそれぞれ1150℃の空气中で100h、または1100℃の空气中で1ヶ月間酸化した後の状態の断面組織を示す図である。

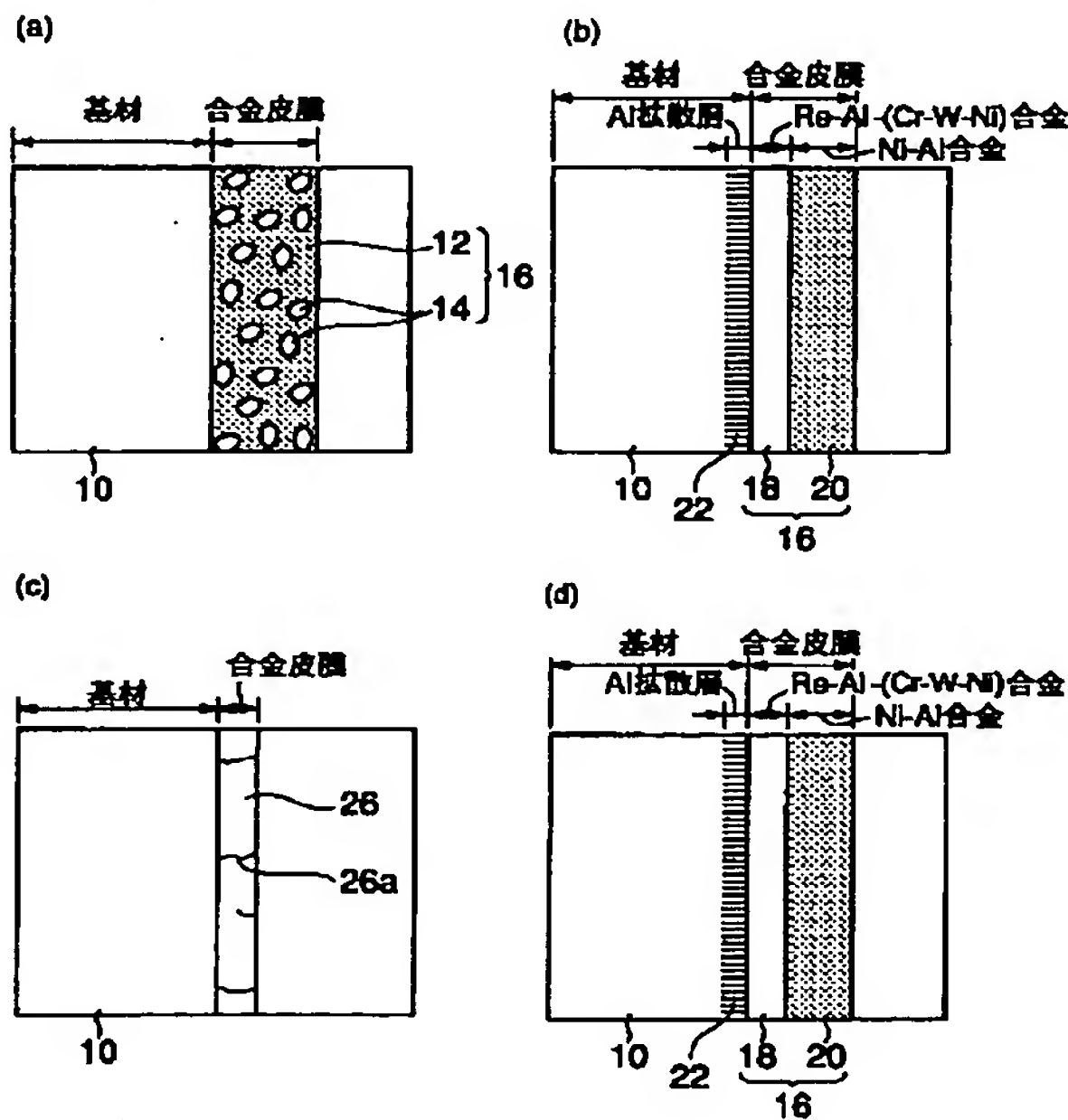
【符号の説明】

10 基材  
12 Ni-Al合金  
14 Re-Al合金

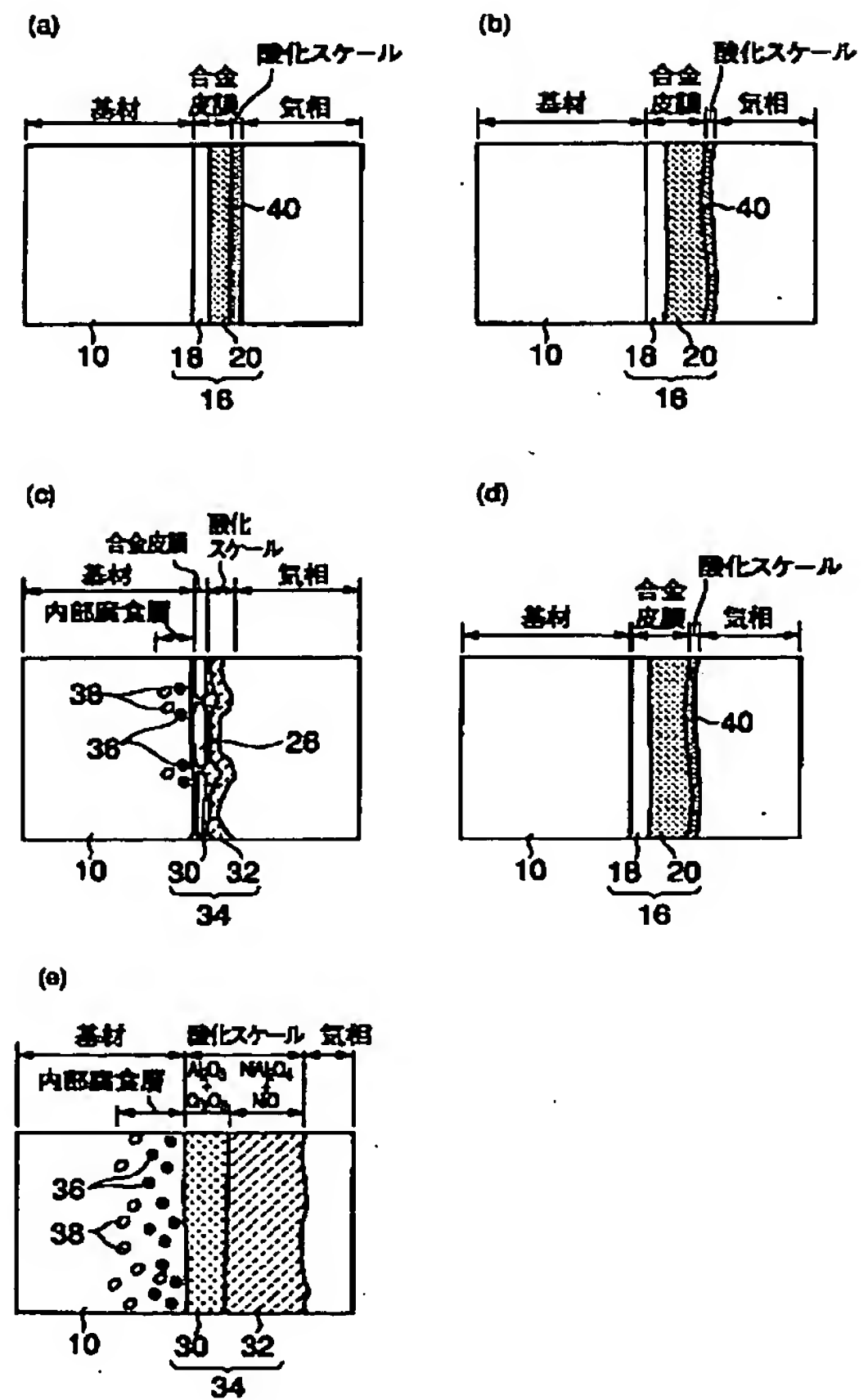
\* 16 合金皮膜  
18 Re-Al合金層  
20 Ni-Al合金層  
22 Al拡散層  
36 内部酸化物  
38 内部窒化物  
50 アンダーコート  
52 トップコート  
54 TBC(熱遮蔽皮膜)  
64 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>連続層

\*

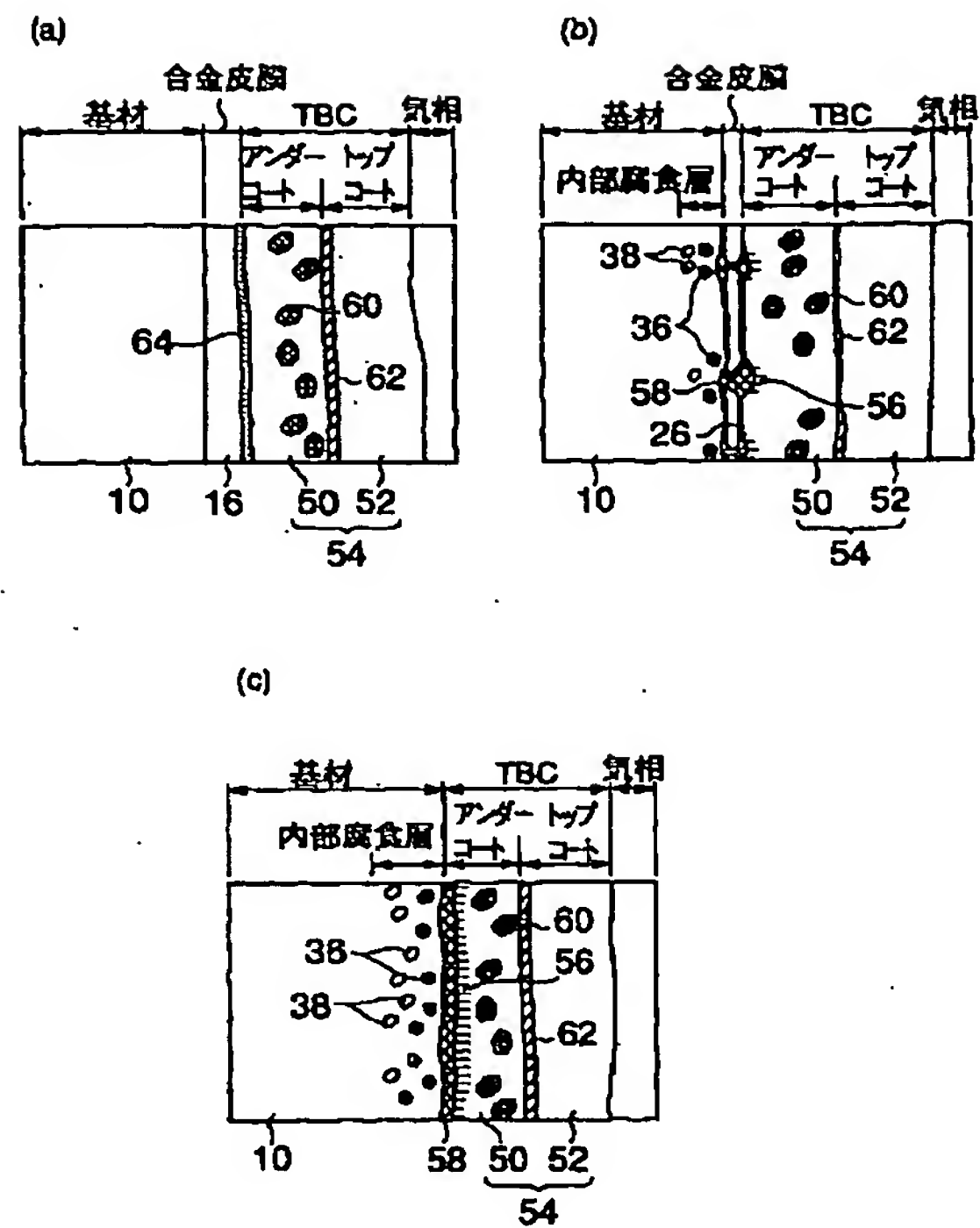
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

| (51)Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号  | F I           | テーマコード (参考) |
|--------------------------|-------|---------------|-------------|
| C 2 3 C 28/00            |       | C 2 3 C 28/00 | B           |
| C 2 5 D 3/66             |       | C 2 5 D 3/66  |             |
| 7/00                     |       | 7/00          | A           |
| 17/10                    | 1 0 1 | 17/10         | 1 0 1 B     |
| F 0 1 D 5/28             |       | F 0 1 D 5/28  |             |
| F 0 2 C 7/00             |       | F 0 2 C 7/00  | C           |

(72)発明者 八 鋏 浩  
神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株  
式会社荏原総合研究所内

(72)発明者 野口 学  
神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株  
式会社荏原総合研究所内

(72)発明者 宮坂 松甫  
神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株  
式会社荏原総合研究所内